

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55627

(P2003-55627A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 129/04		C 0 9 J 129/04	4 J 0 4 0
111/02		111/02	
133/02		133/02	
171/02		171/02	
175/14		175/14	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-243210(P2001-243210)	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22) 出願日	平成13年8月10日 (2001.8.10)	(72) 発明者	八嶋 裕之 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	渡邉 浩佑 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水系接着剤組成物および接着構造体

(57) 【要約】

【課題】接着強度、初期接着強度、耐水性及び耐溶剤性に優れ、なおかつポットライフの長い2液型の水系接着剤組成物とそれを用いた接着構造体を提供する。

【解決手段】ポリビニルアルコール0.5～5質量部の存在下に、クロロブレン100質量部とエチレン性不飽和カルボン酸0.1～5質量部を①重合後、PHを6～10に調整したポリクロロブレンラテックス組成物にノニオン系乳化剤を添加した主剤もしくは②重合中か重合後にノニオン系乳化剤を添加してPHを6～10に調整したポリクロロブレンラテックス組成物の主剤と、硬化剤を組み合わせることを特徴とした2液型の水系接着剤組成物およびそれを用いた接着構造体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコール0.5～5質量部の存在下に、クロロブレン100質量部とエチレン性不飽和カルボン酸0.1～5質量部を重合し、PHを6～10に調整したポリクロロブレンラテックスに、ノニオン系乳化剤を添加した主剤と、硬化剤を組み合わせることを特徴とした2液型の水系接着剤組成物。

【請求項2】 ポリビニルアルコール0.5～5質量部の存在下に、クロロブレン100質量部とエチレン性不飽和カルボン酸0.1～5質量部を重合中もしくは重合後のポリクロロブレンラテックスに、ノニオン系乳化剤を添加後、PHを6～10に調整した主剤と、硬化剤を組み合わせることを特徴とした2液型の水系接着剤組成物。

【請求項3】 エチレン性不飽和カルボン酸の量が1～4質量部であることを特徴とする請求項1または2記載の水系接着剤組成物。

【請求項4】 クロロブレン重合体のゲル含有率が10～60質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の水系接着剤組成物。

【請求項5】 ポリビニルアルコールのけん化度が75～90モル%であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の水系接着剤組成物。

【請求項6】 ノニオン系乳化剤がポリオキシエチレンアルキルエーテル系誘導体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の水系接着剤組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項記載の主剤中にラジカル捕捉剤を含むことを特徴とする水系接着剤組成物。

【請求項8】 ラジカル捕捉剤が、フェノール系誘導体であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の水系接着剤組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項記載の主剤中に金属酸化物を含むことを特徴とする水系接着剤組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項記載の主剤中に粘着付与樹脂を含むことを特徴とする水系接着剤組成物。

【請求項11】 硬化剤が水分散型イソシアネート系化合物であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項記載の水系接着剤組成物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項記載の水系接着剤組成物を発泡ゴム剤に塗布した後直ちに布類を重ねて圧着することにより得られることを特徴とする接着構造体。

【請求項13】 請求項1～11のいずれか1項記載の水系接着剤組成物を請求項12記載の接着方法により接着してなることを特徴とするウェットスーツ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主剤と硬化剤を混合した後の粘度上昇が抑制された、つまりボットライフの改善された2液型の水系接着剤組成物及びこれを使用してなる接着構造体に関するものであり、特にマリンスーツ用のウェットスーツやドライスーツ、釣り用のウェーダー、靴、手袋及びバックを構成する発泡ゴム材と布類を強固に接着した接着構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ウェットスーツは、発泡ゴム材にポリクロロブレン（CR）溶剤系接着剤を使用していた。ところが、CR溶剤系接着剤には、トルエンや酢酸エチルやメチルエチルケトン等の有機溶剤が用いられているため、接着剤塗工時に有機溶剤が作業場で揮発し、作業員の安全衛生面、環境面で好ましくなく、有機溶剤の低減が望まれていた。脱溶剤化の手法としては、CR溶剤系接着剤をポリクロロブレンラテックス系接着剤に代替する方法が有効と考えられた。

【0003】例えば、特開2000-104028号公報に記載されている、クロロブレンとカルボキシル基含有ビニル単量体を共重合して得られたクロロブレンラテックスにイソシアネート等の硬化剤を混合した水系接着剤は、貯蔵中に反応が進むためラテックスの安定性に問題がある。また特開2000-254787号公報に記載されている、クロロブレンとカルボキシル基含有ビニル単量体を共重合して得られたクロロブレンラテックスを主剤に、イソシアネート等を硬化剤に含む2液型水系接着剤は、主剤と硬化剤を混合した時の反応のためボットライフが短く作業性が良くないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決し、接着強度、初期接着強度、耐水性及び耐溶剤性に優れ、なおかつボットライフの長い2液型の水系接着剤組成物、それを用いた接着構造体を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、ポリビニルアルコールの存在下、クロロブレンとエチレン性不飽和カルボン酸とを共重合し、

①PHを6～10に調整したポリクロロブレンラテックスにノニオン系乳化剤を配合した主剤または②ポリクロロブレンラテックスにノニオン系乳化剤を配合後にPHを6～10に調整した主剤と、硬化剤とを組み合わせた2液型の水系接着剤組成物により接着力、耐水性及び耐溶剤性に優れ、なおかつ長いボットライフが得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち、本発明は、クロロブレン100質量部とエチレン性不飽和カルボン酸0.1～5質量部を、ポリビニルアルコール0.5～5質量部の存在下に重合し、

①PHを6～10に調整したポリクロロブレンラテックスにノニオン系乳化剤を配合した主剤または②ポリクロロブレンラテックスにノニオン系乳化剤を配合後にPHを6～10に調整した主剤と、硬化剤を組み合わせることを特徴とした2液型の水系接着剤組成物およびそれを用いた接着構造体である。

【0007】以下本発明を詳細に説明する。本発明におけるクロロブレン重合体は、2-クロロ-1, 3-ブタジエン（以下クロロブレンと記す）とエチレン性不飽和カルボン酸単量体との共重合体であり、またはクロブレンと共重合可能な単量体の1種以上を更に共重合して得られる共重合体である。

【0008】本発明におけるクロロブレンと共重合可能な単量体としては、例えば2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸のエステル類、メタクリル酸のエステル類等が挙げられ、必要に応じて2種以上用いてもかまわない。

【0009】本発明におけるエチレン性不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、グルタコン酸などを挙げることが出来、これらを単独もしくは2種類以上併用して使用することもできる。なお本発明においてはアクリル酸、メタクリル酸を使用することが好ましく、特にメタクリル酸を使用することが好ましい。

【0010】また本発明におけるエチレン性不飽和カルボン酸の添加量は、クロロブレン100質量部あたり0.1～5質量部である。より好ましくは1～4質量部である。エチレン性不飽和カルボン酸の添加量が0.1質量部未満の場合にはラテックスの安定性が劣るため製造が困難であり、また接着物性、特に耐熱性に劣る。エチレン性不飽和カルボン酸の添加量が5質量部を越える場合には、水系接着剤組成物の乾燥皮膜が硬くなり接着構造体の伸縮性が損なわれる恐れがある。

【0011】本発明におけるポリビニルアルコールは特に制限されるものではないが、けん化度60～98モル%の範囲のものが好ましい。より好ましくは、けん化度75～95モル%であり、更に好ましくは、けん化度78～89モル%である。また、ポリビニルアルコールの重合度が200～3000の範囲のものが好ましい。より好ましくは重合度が200～700であり、更に好ましくは重合度が200～550である。また、変性タイプ（例えばアセトアセチル化されたタイプ、ポリエチレン単位を有するタイプ）であっても構わない。ポリビニルアルコールがこの範囲であれば、重合操作が安定に行え、得られたラテックスの安定性が優れ、高濃度で安定なラテックスを得ることが出来る。

【0012】本発明におけるポリビニルアルコールは、クロロブレン100質量部に対し、0.5～5質量部で

あり、好ましくは2～4質量部である。ポリビニルアルコールの添加量が0.5質量部未満の場合には、乳化力が充分でなく、重合反応中に凝集物の発生が頻発し易い。また5質量部を越えると重合反応中に増粘が起こり、攪拌を阻害し、異常発熱するなど製造が困難となる場合がある。

【0013】また本発明におけるポリクロロブレンラテックス組成物は、トルエン不溶のゲル分含有率に関して規定されるものではないが10～60質量%の範囲にあることが好ましく、さらに20～50質量%の範囲であることが好ましい。ゲル分含有率が10質量%未満の場合には、接着強度が低下する。またゲル分含有率が60質量%を越えると、初期接着強度や耐水性が低下する。

【0014】ポリクロロブレンラテックス組成物のゲル分含有率を制御は、①連鎖移動剤の使用量と②重合温度とさらに③重合率の制御によって可能となる。

【0015】まず連鎖移動剤としては、クロロブレン重合体の製造に一般的に用いられるものであれば特に制限はなく、例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサンチンゲンジスルフィドやジエチルキサンチンゲンジスルフィド等のジアルキルキサンチンゲンジスルフィド類、ヨードホルム、 α -メチルスチレンダイマー、タービノーレン等公知の連鎖移動剤を使用することができる。

【0016】次に重合温度については、0～55℃の範囲であることが重合制御上好ましい。なお重合反応をより円滑にかつ安全に行うには、重合温度を30～50℃とすることが好ましい。

【0017】また最終重合率については、80質量%以上とすることが好ましく、90質量%以上とすることがより好ましい。重合率が80質量%以下では接着強度が低くなる。

【0018】本発明において、ポリクロロブレンラテックス組成物の固形分濃度は40～65質量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは45～60質量%の範囲である。より高い固形分濃度とすることにより、乾燥速度が速く、初期接着性がより優れたラテックスとなる。なお固形分濃度については、重合時のモノマーと水の比率によっても調整できるが、重合後に濃縮を行い調整することが出来る。

【0019】本発明におけるクロロブレン重合体は重合直後は酸性であり、不安定な常態であるためPHを6～10に調整することが必要となる。好ましくはPHが6.5～9.0である。PHが6未満では長期貯蔵をすると凝固や分離等変質し易い。またPHが10を越えるアルカリ性溶液は取り扱い上好ましくない。

【0020】前記の重合直後のクロロブレン重合体ラテックスのPHを酸性から中性に調整する目的で、PH調

整剤が使用される。例えばPH調整剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジエタノールアミンやトリエタノールアミン等の強塩基性物質、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、りん酸3ナトリウム、りん酸水素2ナトリウム、りん酸3カリウム、りん酸水素2カリウム、クエン酸3カリウム、クエン酸水素2カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、4硼酸ナトリウム等の塩基性を示す塩類の中から一種以上を任意に併用して使用する。

【0021】本発明におけるPH調整剤の添加方法は特に制限を受けるものではなく、PH調整剤粉末を直接添加または水で任意の割合に希釈して添加することができる。PH調整は、重合後のクロロプレン重合体ラテックスでもさらにクロロプレン重合体ラテックスにノニオン系乳化剤を添加した後でも良い。

【0022】本発明の水系接着剤組成物の主剤には、ポットライフをより長くする目的でラジカル捕捉剤を添加することができる。例えば、チオジフェニルアミン、ジエチルハイドロキシルアミン、ハイドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、ハイドロキノンメチルエーテル等の重合禁止剤、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2-メチレンビス(6-tert-4-メチルフェノール)、4, 4-ブチレンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等の酸化防止剤を挙げることができ、この中から1種類以上を任意に使用できる。ラジカル捕捉剤としては、特にハイドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及び2, 2-メチレンビス(6-tert-4-メチルフェノール)等のフェノール系誘導体の使用が好ましい。

【0023】本発明のラジカル捕捉剤としては、クロロプレン100質量部に対して1.5質量部以下の添加が好ましく、さらには0.05~0.6質量部使用することが好ましい。1.5質量部を越えるとラジカル捕捉剤が分散不良を生じることがある。

【0024】本発明のラジカル捕捉剤の添加方法は特に制限されないが、クロロプレンモノマーにラジカル捕捉剤を溶解したものをクロロプレン重合体に添加し、モノマーを脱気除去する方法やラジカル捕捉剤を界面活性剤等の使用によりエマルジョン化したものをクロロプレン重合体に添加する方法が、ポリクロロプレンラテックス組成物中へのラジカル捕捉剤の分散状態を考えると好ましい。

【0025】本発明のポリクロロプレンラテックスの重合に使用される触媒としては過硫酸カリウム等の無機酸

化物、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類等の有機過酸化物等を挙げることができる。触媒としては過硫酸カリウムの使用が安定した重合を行う上で好ましい。また、過硫酸カリウムは0.1~5質量%の水溶液で使用するが好ましい。

【0026】本発明のポリクロロプレンラテックスの重合に使用される触媒の活性を高める上で、亜硫酸ソーダ、亜硫酸カリウム、酸化鉄(II)、アントラキノンβスルホン酸ソーダ、フォルムアミジンスルホン酸、L-アスコルビン酸等を添加することができる。

【0027】本発明におけるノニオン系乳化剤は、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクタフルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物等のポリオキシエチレン誘導体、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレレート等のグリセリン脂肪酸エステル類等の中から1種類以上を選択して用いることができる。ノニオン系乳化剤としては、上記ポリオキシエチレン誘導体が好適に使用される。

【0028】本発明におけるノニオン系乳化剤の添加量は、ポリクロロプレンラテックスを固形分換算で100質量部に対して固形分換算で0.2~5質量部添加することが好ましく、さらには、0.3~3.5質量部の添加が好ましい。0.2質量部に満たない場合は、水系接着剤組成物のポットライフが短くなる。5質量部を越えると接着構造体の接着耐水性が悪くなる。ノニオン系乳化剤の添加は、クロロプレンの重合途中でも重合後のいずれでも良く、直接または水に溶解させて行う。

【0029】本発明における硬化剤は、主に水系接着剤の耐溶剤性を向上させる目的で添加される。硬化剤としてはエポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、イソシアネート系化合物等を挙げることができるが、特にイソシアネート系化合物が好ましい。

【0030】本発明における水分散型イソシアネート化合物とは、脂肪族及び/または脂環族ジイソシアネートから得られる、分子内にビウレット、イソシアヌレート、ウレタン、ウレトジオン、アロファネート等の構造を有するポリイソシアネートポリマーに親水基を導入したものである。つまり、水中に添加・攪拌すると、微粒子として分散することが可能な自己乳化型イソシアネート化合物である。

【0031】本発明における金属酸化物としては酸化亜

鉛、酸化チタン、アルミナ及び酸化ジルコニウム、酸化硼素、酸化すず、酸化クロム、酸化マグネシウム及び酸化バナジウム等を挙げることができる。金属酸化物としては酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ及び酸化ジルコニウムが好ましい。

【0032】金属酸化物の添加量はポリクロロブレンラテックスを固形分換算で100質量部に対して10質量部以下が好ましく、特に7.0質量部以下が好ましい。10.0質量部を越えて添加すると初期接着力が低下してしまう。

【0033】本発明の粘着付与樹脂は、接着剤組成物の初期接着力や耐水性をより高める上で使用されることがある。例えば、ロジン酸エステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロン-イシデン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族樹脂等を挙げることができる。粘着付与樹脂としてはテルペンフェノール樹脂やロジン酸エステル樹脂のエマルジョンが好ましい。

【0034】粘着付与樹脂の添加量（固形分換算）は、ポリクロロブレンラテックスを固形分で100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、20質量部以下が特に好ましい。50質量部を越えると耐溶剤性が悪くなってしまう。

【0035】本発明の接着剤組成物は炭酸カルシウム、シリカ、タルクやクレー等の無機充填剤、ジブチルフタレートやプロセスオイルなどの可塑剤・軟化剤、ポリアクリル酸ナトリウム、水溶性ポリウレタン、メチルセルロース等の増粘剤、補助乳化剤として例えばラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアニオン系乳化剤や例えば脂肪族アルカノールアミド等の前記以外のノニオン系乳化剤、各種老化防止剤、紫外線吸収剤や酸化防止剤等を必要に応じて任意に配合することができる。

【0036】本発明の接着剤組成物は主剤及び硬化剤等を混合して作られるが、混合装置は特に限定されるものではなく、スリーワンモーター、ホモジナイザーメディアミル、コロイドミル等の公知の装置を使用できる。

【0037】本発明の接着剤組成物の主剤及び硬化剤の混合比は、主剤中のポリクロロブレンラテックスを固形分で100質量部に対して、硬化剤が固形分で0.5～15質量部となるように混合することが好ましい。0.5質量部未満では、耐溶剤性が不足し、また15質量部よりも多く添加すれば、接着層の硬度が高くなり、ウェットスーツに仕立てた際の伸縮性が阻害される場合がある。水系接着剤の粘度は、主剤と硬化剤を混合した後、24時間の間10000 [mPas] (B型粘度計、25℃、30rpm) 以下を保持することが好ましい。粘度が10000 [mPas] より高くなると均一な塗布が難しくなる。

【0038】本発明における発泡ゴム材としては、天然または合成の発泡されたゴム材料が特に限定されること

なく好適に使用され、具体的には、ポリクロロブレンあるいはクロロスルホン化ポリエチレン等の独立気泡を有し、しかも伸縮性を有するゴム材料がいずれのもので好適に使用することができる。しかし、ウェットスーツに仕立てた際の、身体へのフィット感、伸縮性、軽量性、断熱・保温効果を考慮すると、発泡ポリクロロブレンが好ましい。また、例えば、特開平11-7908号公報（出願人：株式会社イナポリトレーディング）で提案・使用されているような、硬度あるいは発泡倍率が異なる発泡ゴム材が積層されたものであっても構わない。

【0039】本発明における布類とは、織物、編物または不織布であるが、伸縮性を有する織物または編物が好ましく、ツーウェイトリコット（縦、横の両方にストレッチ性を有する）の織編物であることがより好ましい。具体的には、ナイロンジャージまたはポリエステルジャージ等が挙げられる。特にウェットスーツ用途には、ストレッチ性、通気性を考慮すればナイロンジャージが最も好ましい。

【0040】本発明の水系接着剤を発泡ゴム材に塗布する方法及び装置は特に限定されない。刷毛塗り、コテ塗り、スプレー塗布、ロールコーター塗布、バーコーダー塗布及びカーテンフローコーター塗布等が可能である。塗布量は特に限定されるものではないが、20～200 g/m² (ウェット) が好ましい。

【0041】本発明の接着構造体は、発泡ゴム材に水系接着剤を塗布した後、直ちに布類を重ねる必要がある。つまり接着剤が完全に乾燥する前に布類を重ねなければならない。接着剤の水分が全くなってから布を重ねると接着力が悪くなる。布類を重ねるときの圧着装置や圧着条件は特に限定されるものではない。圧着操作は加熱プレスまたは常温プレスのいずれであっても構わない。しかし、十分な初期接着力を得たい場合はプレス操作と同時にまたは後に、6.0℃～150℃で10～600秒の乾燥を行うことが好ましい。

【0042】[実施例1] 内容積30リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水94質量部およびポリビニルアルコール（デンカボパールB-05、けん化度88モル%、重合度550）3.5質量部を入れ加温（60℃）溶解した。この水溶液を室温近くまで冷却した後、この中にクロロブレン単量体100質量部、メタクリル酸1.4質量部、及びオクチルメルカプタン0.3質量部を加えた。これを45℃に保持しながら亜硫酸ナトリウムと過硫酸カリウムを開始剤として用いて重合し、ポリクロロブレンラテックスを得た。最終重合率は99.5%であった。

【0043】次に、このポリクロロブレンラテックスに、10%炭酸ナトリウム水溶液を添加してPHを中性に調整した後、脂肪族アルカノールアミド（ダイヤモンドロックケミカル社製）の20%水溶液を3部、2,6-ジ-tert-ブチル4-メチルフェノール系エマルジ

10

20

30

40

50

オン(中京油脂社製セロゾールH633)を0.5質量部(固形分換算)添加し、固形分を47%に調整したラテックスAを得た。

【0044】次に、このポリクロロブレンラテックスAについて、以下の測定を行った。

〔ゲル分含有率測定〕ポリクロロブレンラテックス試料を凍結乾燥し、精秤してAとした。トルエンで溶解

(0.6%に調製)し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いてゲルを分離した。ゲル分を風乾後110℃雰囲気下で、1時間乾燥し、精秤してBとした。ゲル分含有率は下式に従って算出した。

ゲル分含有率 $=B/A \times 100$ (%)

ラテックスAのゲル分は40質量%であった。

〔PH測定〕ラテックスAを恒温水槽で20℃に調整後PHメータでPHを測定したところ、8.2であった。

【0045】次にラテックスAを固形分換算で100質量部、ポリオキシエチレンモノステアレート(日本油脂製ノニオンS-40)0.4質量部(固形分換算)、酸化亜鉛(堺化学社製の亜鉛華2種)2質量部(固形分換算)及び水溶性ポリウレタン系増粘剤(Primal RM-8W/ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製)を0.06質量部(固形分換算)を配合して主剤とした。硬化剤は、水分散型イソシアネート化合物(武田薬品工業社製タケネートWD-730)を単独でラテックスA100質量部に対して5質量部(固形分換算)となるように混合して使用した。

【0046】次に、この水系接着剤について粘度測定を実施した。

〔粘度測定〕主剤と硬化剤の混合直後及び混合してから24時間後のB型粘度計(トキメック社製)で25℃、30rpmの粘度を測定した。結果は表1に示す。24時間後の粘度が10000mPas以下である接着剤についてポットライフ良好と判断した。

【0047】主剤と硬化剤を混合した水系接着剤を、発泡ポリクロロブレン(厚さ3mm)に80g/m²塗布した後、直ちにナイロンジャージ布を重ね、110℃に加熱されたプレス装置で1分間圧着し、接着構造体を得た(糊代部のサイズは幅2cm×長さ7cm)。これについて、以下の接着力評価試験をおこなった。結果は表1に示す。

〔初期接着力評価試験〕圧着してから10分後に引張試験機で引張速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔常態接着力評価試験〕圧着してから7日後に引張試験機で引張速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔耐水接着力評価試験〕圧着してから1日後に、水に7日間漬けた後、引張試験で引張速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔耐溶剤接着力評価試験〕圧着してから14日後に、ト

ルエンに2秒間漬けた後、引張試験で引張速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

【0048】〔実施例2〕実験例1と同様のラテックスAを固形分換算で100質量部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(日本油脂製ノニオンK220)0.6質量部(固形分換算)、テルペンフェノール系粘着付与樹脂(タマノールE-100)を10質量部(固形分換算)、酸化亜鉛(堺化学社製の亜鉛華2種)1.5質量部(固形分換算)、及び水溶性ポリウレタン系増粘剤(Primal RM-8W/ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製)を0.06質量部(固形分換算)を配合して主剤とした。硬化剤は、水分散型イソシアネート化合物(武田薬品工業社製タケネートWD-730)を単独でラテックスA100質量部に対して5質量部となるように混合して実験例1と同様の評価試験を実施した。

【0049】〔実施例3〕内容積30リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水94質量部およびポリビニルアルコール(デンカボパールB-05、けん化度88モル%、重合度550)3.5質量部を入れ加温(60℃)溶解した。この水溶液を室温近くまで冷却した後、この中にクロロブレン単量体100質量部、メタクリル酸3.5質量部、及びオクチルメルカプタン0.35質量部を加えた。これを45℃に保持しながら亜硫酸ナトリウムと過硫酸カリウムを開始剤として用いて重合し、ポリクロロブレンラテックスを得た。最終重合率は99.5%であった。

【0050】次に、このポリクロロブレンラテックスに、20%ジエタノールアミン水溶液を添加してPHを中性に調整した後、脂肪酸アルカノールアミド(ダイヤモンドシヤムロックケミカル社製)の20%水溶液を3部添加し固形分を50%に調整したラテックスBを得た。PHは7.2、ゲル分は35.1%であった。

【0051】ラテックスBを固形分換算で100質量部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(日本油脂製ノニオンK220)0.6質量部(固形分換算)、テルペンフェノール系粘着付与樹脂(タマノールE-100)を10質量部(固形分換算)、酸化亜鉛(堺化学社製の亜鉛華2種)1.5質量部(固形分換算)、及び水溶性ポリウレタン系増粘剤(Primal RM-8W/ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製)を0.06質量部(固形分換算)を配合して主剤とした。硬化剤は、水分散型イソシアネート化合物(武田薬品工業社製タケネートWD-730)を単独でラテックスA100質量部に対して5質量部となるように混合して実験例1と同様の評価試験を実施した。

【0052】〔比較例1〕実験例1と同様のラテックスAを固形分換算で100質量部、酸化亜鉛(堺化学社製の亜鉛華2種)1.5質量部(固形分換算)、及び水溶性ポリウレタン系増粘剤(Primal RM-8W/

ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製)を0.06質量部(固形分換算)を配合して主剤とした。硬化剤は、水分散型イソシアネート化合物(武田薬品工業社製タケネートWD-730)を単独でラテックスA100質量部に対して5質量部となるように混合して実験例1と同様の評価試験を実施した。

【0053】[比較例2]実験例1と同様のラテックスAを固形分換算で100質量部、ポリオキシエチレンモノステアレート(日本油脂製ノニオンS-40)0.4質量部(固形分換算)、酸化亜鉛(堺化学社製の亜鉛華*10

*2種)2質量部(固形分換算)及び水溶性ポリウレタン系増粘剤(Primal RM-8W/ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製)を0.06質量部(固形分換算)を配合して主剤とした。硬化剤は使用しなかった。

【0054】実施例1～3及び比較例1、2の得られた評価結果を表1に示した。

【0055】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
被着材					
発泡ゴム材	発泡CR	発泡CR	発泡CR	発泡CR	発泡CR
布類	ナイロン シヤージ	ナイロン シヤージ	ナイロン シヤージ	ナイロン シヤージ	ナイロン シヤージ
接着剤(質量部) (主剤)					
ラテックスA	100	100	0	100	100
ラテックスB	0	0	100	0	0
S-40	0.4	0	0.4	0	0.4
K-220	0	0.6	0	0	0
酸化亜鉛	2.0	1.5	2.0	1.5	2.0
E-100	0	10	0	0	0
RM-8W	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
(硬化剤)					
WD-730	5.0	5.0	5.0	5.0	0
粘度 mPas					
ブレンド直後	3800	2600	4400	5200	2900
24時間後	5300	3800	6800	>1万	3000
接着力[N/mm]					
初期接着力	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
常態接着力	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
耐水接着力	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
耐溶剤接着力	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	<0.1

注) 材料破壊…発泡ポリクロロブレンの材料破壊

【0056】

【発明の効果】表1より明らかな如く、本発明の接着剤(実施例1～3)は、他の接着剤(比較例1～2)よりもポットライフが長く、かつ高い接着力を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 接着方法及び接着構造体を示す図

※【符号の説明】

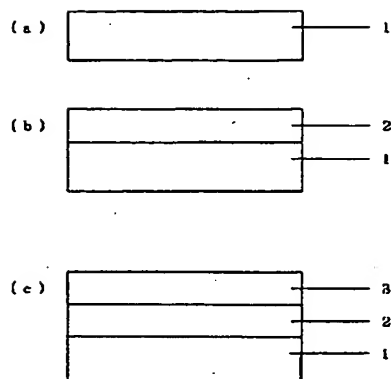
1: 発泡ゴム材

2: 接着剤

3: 布類

※

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 BA202 CA161 DD022 DK012
DN032 DN072 EC002 EE022
EE052 EF251 EL012 GA07
HA136 HA15 HB15 HB16
HB21 HB31 HB37 HC09 HC26
HD05 JA03 JA13 KA16 KA18
KA19 KA22 KA26 KA29 KA38
LA01 LA05 LA07 MA12 MB01
MB02 NA11 PA33